PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 26. 31. März 1900. 1. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:

B. Glatzel, Bestimmung von Absorptionskoeffizienten im ultravioletten Spektralgebiete. S. 285.

F. Goldschmidt, Über das Leitvermögen wässriger Ammoniaklösungen. S. 287.

W. Nernst und E. Bose, Zur Theorie des Auerlichtes. S. 289.

Vorträge und Reden:

Max Bodenstein, Die Anwendungen des elektrischen Stromes in der Chemie. (Schluss.) S. 291.

Tagesereignisse. S. 295.

Personalien. S. 296.

MARINE BIOLOGICAL LABORATORY
LIBRARY
WOODS HOLE
MASS.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Bestimmung von Absorptionskoeffizienten im ultravioletten Spektralgebiete.

Von B. Glatzel.

Eine grosse Anzahl von Untersuchungen über die Absorption der verschiedensten Substanzen im ultravioletten Spektralgebiete sind von Soret[1]) sowie von Hartley und Huntington[2]) durchgeführt worden. Dieselben sind jedoch rein qualitativer Natur und geben über die absolute Grösse der Absorption keinen Aufschluss. Als erster hat H. Th. Simon[3]) nach einem von ihm angegebenen photometrischen Verfahren absolute Absorptionskoeffizienten bestimmt. Gegen die Genauigkeit der Methode lässt sich jedoch das Bedenken geltend machen, dass das Bunsen-Roscoesche Gesetz bei einer intermittierenden Belichtung der photographischen Platten, wie sie dort benutzt wird, nicht mehr gilt und man daher aus gleichen Schwärzungen nicht auf gleiche Intensitäten schliessen darf. Ich habe nun auf Anregung von Herrn Professor Dr. E. Wiedemann versucht, die sehr einfache Methode des Vierordt'schen Doppelspaltes, welche bisher nur für den sichtbaren Teil des Spektrums verwertet worden ist, für die Bestimmung von Absorptionskoeffizienten auch im ultravioletten Spektralgebiete passend umzuformen. Die dabei erreichte Genauigkeit war recht befriedigend.

Das Prinzip der Methode ist folgendes: Die zu untersuchende Substanz wird in passender Verdünnung in einem Quarztrog vor die eine Hälfte des Vierordt'schen Doppelspaltes gebracht und zunächst bei gleicher Breite beider Spalthälften das absorbierte und das nicht absorbierte Spektrum gleichzeitig photographisch aufgenommen. Mit Hülfe irgend eines der gebräuchlichen Photometer wird dann das Verhältnis der Schwärzungen, d. h. ganz angenähert der Absorptionskoeffizient, für eine Anzahl Wellenlängen ermittelt, damit man sich ein ungefähres quantitatives Bild von dem Verlaufe der Absorptionskurve und der Lage der Maxima und Minima verschafft. Dann wird das Beobachtungsfernrohr des Spektralapparates nach einander auf die einzelnen Spektralbereiche, für welche die Absorptionskoeffizienten bestimmt werden sollen, eingestellt und hierauf an der Hand der ersten Bestimmung das Verhältnis der Spaltbreiten des Doppelspaltes so variiert, dass man für irgend eine Stelle innerhalb des eingestellten Spektralbezirkes auf der photographischen Platte Gleichheit der Schwärzungen erhält. Die Gleichheitsstelle wird nach der unten angegebenen Methode aufgesucht und dann die zugehörige Wellenlänge aus der Aichungskurve des benutzten Spektralapparates für das Ultraviolett ermittelt. Für diese Wellenlänge lässt sich aus dem Verhältnis der Spaltbreiten und der Dicke der absorbierenden Schicht der Absorptionskoeffizient α nach der Formel

$$\alpha = -\frac{1}{d}\,\frac{lg\frac{i}{i'}}{lg\,e}$$

berechnen. d ist die in Millimetern gemessene Schicht, $\frac{i}{i'}$ das Verhältnis der Intensitäten, welches gleich dem umgekehrten Verhältnis der Spaltbreiten ist.

Die in obigem geschilderte Methode kann aber nur angewendet werden, wenn man ein kontinuierliches ultraviolettes Spektrum benutzt. Eine Prüfung des Spektrums des elektrischen Flammenbogens zeigte, dass dasselbe etwa bis zur Wellenlänge 230 $\mu\mu$ einen hinreichend kräftigen kontinuierlichen Hintergrund besitzt, was für meine Untersuchungen vollkommen genügte.

Die Gleichheitsstelle auf den photographischen Platten ermittelte ich auf folgende

1) J. L. Soret, Arch. de Gen. (2), 61, S. 322, 1878; 63, S. 89, 1880; (3), 4, S. 261, 1883; 9, S. 513, 1886; 10, S. 429, 1886.

2) Hartley u. Huntington, Proc. of the Roy. Soc. No. 192, 1879; No. 221, 1882; Chem. Soc. 1880, 1882, 1891.

3) H. Th. Simon, Wied. Ann. 59, S. 91, 1896.

sehr einfache, aber doch hinreichend genaue photometrische Methode: Auf einen Bogen schwarzen matten Papiers klebt man einen etwa 1 mm breiten Streifen weissen Papiers und benutzt diesen wie einen beleuchteten Spalt, indem man die photographische Platte über ihn hinwegschiebt und dabei die jeweilige Gleichheitsstelle bestimmt.

Eine Anzahl von Absorptionskoeffizienten und damit der Verlauf der Absorptionskurve wurde für eine wässrige Kaliumnitratlösung und eine wässrige Acetonlösung bestimmt.

In den Tabellen bezeichnet λ die Wellenlänge in $\mu\mu$, für welche der Absorptionskoeffizient ermittelt ist, v die Anzahl Liter, in denen 1 Molekül der Substanz gelöst ist, α_c den Absorptionskoeffizienten für die entsprechende Konzentration, α_1 den auf die Konzentration 1 Molekül ist 1 Liter umgerechneten Absorptionskoefficienten und α_m den Mittelwert zusammengehöriger Bestimmungen. Nach den in den Tabellen angegebenen Werten von α_m wurden die Kurven I und II gezeichnet. (Fig. 1 und 2.)

I. Aceton.

λ	v	α_c	α_1	α_m
292	10	0,0978	0,978	0,98
286	10 12 14	0,1646 0,1296 0,1115	1,646 1,555 1,56	1,59
280	10 12 14	0,1996 0,1646 0,1554	1,996 1,974 2,175	2,05
275	10 12 14	0,2529 0,1961 0,1551	2,529 2,348 2,475	2,44
270	10 12 14	0,2793 0,2471 0,1961	2,793 2,965 2,745	2,83
264	12 14	0,2648 0,2277	3,18 3,18	3,18
260	10 12 14	0,3028 0,2529 0,2128	3,028 3,035 2,979	3,01
255	10 12 14	0,2712 0,2277 0,1889	2,712 2,732 2,645	2,69
246	10	0,1961	1,961	1,96
243	10	0,1772	1,772	1,77
240	10	0,1405	1,405	1,41
238	10	0,1178	1,178	1,18
235	10	0,1049	1,049	1,05

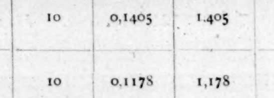


Fig. 1.

II. Kaliumnitrat.

λ	v	α_c	α_m
302	6	0,2277	1,366
308—297	4	0,3385	1,352
291	8	0,1554	1,243
288	4	0,2747	1,098
285	8	0,1296	1,037
279	4	0,1961	0,784
272	8	0,0832	0,665
263	8	0,0751	0,601
256	8	0,0908	0,726
238	100	0,3250	32,5

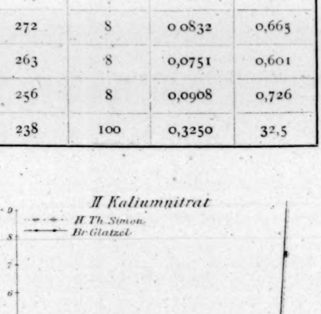


Fig. 2.

Ein Vergleich der von H. Th. Simon und von mir für Kaliumnitrat gefundenen Absorptionskoeffizienten zeigte, dass die meinigen 10 mal so gross waren und eine Neuberechnung der Werte von H. Th. Simon ergab, dass lediglich ein Versehen in der Berechnung von Seiten des genannten Verfassers vorlag. Nach Entfernung dieses Fehlers wurde in der Zeichnung für Kaliumnitrat auch die von H. Th. Simon gefundene Kurve angegeben. Die Abweichungen zwischen beiden Kurven lassen sich vielleicht z. T. auf die anfangs erwähnte Fehlerquelle der Methode von H. Th. Simon zurückführen, da sie meist ausserhalb der Fehlergrenze meiner Methode liegen. Immerhin ist die Übereinstimmung zwischen beiden Kurven eine gute. Um ein Mass für die Genauigkeit meiner Methode zu erhalten, gebe ich in Tabelle III die bei verschiedenen Konzentrationen bestimmten Absorptionskoeffizienten für das Maximum in Kurve II bei der Wellenlänge 302 $\mu\mu$.

Tabelle III.

v	a_1
6	1,36
4	1,35
8	1,28
8	1,32
4	1,35
4	1,35
5	1,35
5	1,36
8	1,32
Mittel	1,34

grösste Abweichung vom Mittelwert 0,06 = 4,5%.

Wie sich aus der Tabelle ergiebt, beträgt die grösste Abweichung vom Mittelwert 0,06, mithin 4,5 Proz. Die Genauigkeit ist also befriedigend.

Da diese Methode jedoch infolge ihrer Abhängigkeit von einem kontinuierlichen ultravioletten Spektrum nur für einen Teil des ultravioletten Spektralgebietes anwendbar ist, wäre es vielleicht zweckmässig, das Prinzip von H. Th. Simon mit der oben beschriebenen Methode des Vierordtschen Doppelspaltes zu verbinden. Der Gang der Untersuchung würde etwa der folgende sein.

Im Beobachtungsfernrohr blendet man, wie H. Th. Simon es angiebt, mittelst eines Okularschiebers die Spektrallinie aus, für welche man den Absorptionskoeffizienten bestimmen will, und führt dann die photographische Platte mit konstanter Geschwindigkeit an dem Spalt vorbei, so dass auf der photographischen Platte sowohl von dem oberen als auch von dem unteren Teil der Linie ein kontinuierliches Band entsteht. Verbreitert man nun z. B. die obere Hälfte des Doppelspaltes, mithin auch den unteren Teil der Spektrallinie, so wird der untere Teil der Photographie eine grössere Schwärzung zeigen als der obere. Zur Bestimmung von Absorptionskoeffizienten variiert man wiederum das Verhältnis der Spaltbreiten so lange bis man für die gewünschte Stelle Gleichheit der Schwärzungen erhält. Die Breite des Okularspaltes muss natürlich mindestens gleich der Breite der am meisten geöffneten Spalthälfte sein.

Erlangen, Physikalisches Institut, März 1900.

(Eingegangen 14. März 1900.)

Über das Leitvermögen wässriger Ammoniaklösungen.

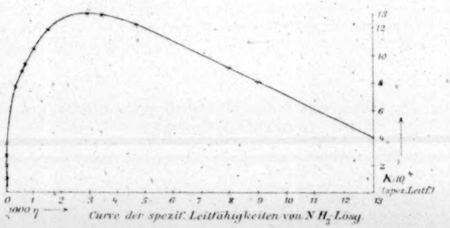
Von Franz Goldschmidt.

Gelegentlich einer auf Anregung von Herrn Professor Abegg unternommenen Arbeit über den Molekularzustand des Ammoniaks in seiner wässrigen Lösung habe ich das Leitvermögen wässriger Ammoniaklösungen, welches bisher nur an ziemlich verdünnten Lösungen studiert worden ist, innerhalb eines grossen Konzentrationsintervalles untersucht. Es hat sich dabei das überraschende Resultat ergeben, dass das Ammoniak nur in seinen allerverdünntesten Lösungen dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze gehorcht, und dass beim Aufsteigen zu höheren Konzentrationen der Wert der Ostwaldschen Verdünnungsfunktion $\mu_v{}^2 / \mu_\infty (\mu_\infty - \mu_v) v$, welcher ja eigentlich konstant sein sollte, in rapider Weise fällt.

In der folgenden Tabelle sind unter $1000\,\eta$ die Molkonzentrationen pro Liter, unter $\varkappa$ die spezifischen Leitfähigkeiten, unter $K \cdot 10^6$ die Werte der Verdünnungsfunktion verzeichnet. Zur Berechnung der Werte von K verwendete ich das von Bredig in Bd. 13 der Zeitschr. f. phys. Chem. angegebene μ_∞, welches ich auf Ohmeinheiten umrechnete. Dasselbe beträgt in reciproken Ohm 252. Die Messungen wurden bei 25° im Thermostaten ausgeführt.

$1000\,\eta$	$10^4 \cdot \varkappa$	$10^6 \cdot K$
0,0109	1,220	22,4
0,0219	1,730	22,2
0,0553	2,718	21,5
0,1107	3,843	21,4
0,3148	6,339	20,3
0,541	7,882	19,1
0,666	8,776	18,3
0,817	9,510	17,6
0,935	10,02	17,0
1,081	10,57	16,3
1,586	11,77	13,8
2,190	12,70	11,6
2,955	12,96	9,0
3,521	12,91	7,46
4,720	12,18	4,96
7,930	8,703	1,51
9,204	7,910	1,07
12,89	4,323	0,23

Wie aus obiger Tabelle hervorgeht, existiert eine Ammoniaklösung maximaler Leitfähigkeit, und zwar liegt die Konzentration derselben zwischen 3 fach und 3,5 fach normal (vgl. Fig. 1).



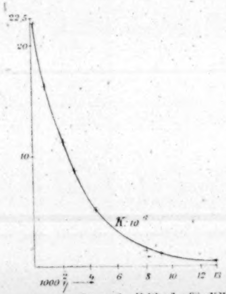
Curve der spezif. Leitfähigkeiten von NH_3 Lösg.

Fig. 1.

Noch stärkere Lösungen zeigen ein abnehmendes Leitvermögen, sodass eine ca. 13 fach normale Lösung nicht besser leitet, als eine etwa 0,1 bis 0,2 fach normale. Die Deutung der eigentümlichen Inkonstanz des K-Wertes hoffte ich zunächst durch Nachweis der Bildung von Komplexen zu finden.

Durch eine solche würde nämlich die Zahl der in der Volumeneinheit gelösten Molekeln eine kleinere werden, als sie sich uns durch Titration ergiebt. Denn bei der Titration würde sich ein Komplex, etwa von der Form $[NH_4 \cdot NH_3]^+$ wie zwei Molekeln verhalten, indem er infolge Störung des Gleichgewichtes zerfällt. Nun beziehen wir aber auf diese zu grosse, durch Titration bestimmte Normalität den Dissociationsgrad, den wir zur Berechnung des K-Wertes verwenden. Der Dissociationsgrad, und mithin der K-Wert, würde also im Falle einer Komplexbildung zu klein erscheinen. — Von vornherein war die Annahme einer solchen Komplexbildung durchaus nichts Unwahrscheinliches, da bekanntlich viele Ammonsalze Ammoniak addieren, was auf Komplexbildung zurückzuführen ist. Die Bestimmung der Gefrierpunkte einiger stärkerer Ammoniaklösungen ergab jedoch, dass die Molekelzahl, welche sich aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnen liess, mit der durch Titration gefundenen gut übereinstimmte, soweit dies bei den Abweichungen des osmotischen Druckes konzentrierter Lösungen vom Boyleschen Gesetz möglich war. Bei zwei der untersuchten Lösungen ergaben sich durch Titrationen die Normalitäten 1,09 bezw. 2,08, nach der Gefriermethode (aus den Depressionen $2{,}17^0$ und $4{,}31^0$) 1,17 bezw. 2,33. Eine Komplexbildung liegt also anscheinend nicht vor.

Um ein grösseres additionsfähiges Material, als es die wenigen NH_4^+-Ionen der Ammoniaklösung bieten, zu verwenden, untersuchte ich ein Gemisch von Salmiak und Ammoniak. Da nach dem Massenwirkungsgesetze ein Komplex



Curve der K-Werthe für NH_3

Fig. 2.

von der Formel $[NH_4(NH_3)_n]^+$ sich proportional dem Produkt $C_{NH_4^+} \cdot C^n_{NH_3}$ ($C_{NH_4^+}$ = Konzentration der NH_4^+-Ionen, $C_{NH_3} = NH_3$-Konzentration) bilden müsste, so hätte bei der kolossalen Anreicherung der Lösung an NH_4^+-Ionen durch Zusatz von NH_4Cl die Komplexbildung eine sehr bedeutende sein müssen. Aber auch hier ergab die Gefrierpunktsbestimmung ein negatives Resultat. Eine in Bezug auf NH_4Cl 0,455 normale und in Bezug auf Ammoniak 1,657 normale Lösung ergab aus der Gefrierpunktserniedrigung $5{,}0^0$ die Molekelzahl 2,7 statt 2,5, wie sie zufolge der Titration des NH_3 und unter Berücksichtigung der Dissociation des Salmiaks sich hätte ergeben müssen.

Es bliebe für die Erklärung der Inkonstanz des K-Wertes noch eine Annahme übrig, nämlich die, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des Ammoniaks variabel, eine Funktion der Zusammensetzung des Mediums ist. Je mehr NH_3 dieses enthält, desto langsamer scheinen jene zu wandern. Auf Grund einiger quali-

tativer Versuche glaube ich, die Aufstellung dieser Hypothese wagen zu dürfen, betone aber, dass die Annahme noch weiterer Prüfung bedarf. Durch ausführlichere Untersuchungen hoffe ich in Bälde die Frage klären zu können. Jedenfalls bietet diese Annahme auch eine gute Erklärung der Existenz eines Punktes maximaler Leitfähigkeit. Bis zu einer gewissen Konzentration hinauf überwiegt die Zunahme der absoluten Ionenzahl das retardierende Moment einer Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit, von da ab tritt dieses mit dem Zurückgehen des Dissociationsgrades in den Vordergrund. — Im Einklang mit der obigen Hypothese steht übrigens, wenn man die innere Reibung der Flüssigkeiten als bedeutungsvoll für die Ionenbeweglichkeit betrachtet[1]), die Thatsache, dass die innere Reibung von NH_3-Lösungen mit ihrem NH_3-Gehalt wächst. Bezogen auf die innere Reibung des Wassers als Einheit, ergab eine Lösung von 1,09 Normalität eine innere Reibung von 1,031, eine solche von 7,93 Normalität eine Reibung von 1,27. Jedes pro Liter gelöste Mol NH_3 erhöht anscheinend die innere Reibung des Wassers um ca. 3%.

Infolge eines ziemlich mangelhaften Verdünnungswassers (von der spec. Leitfähigkeit $3{,}5 \cdot 10^{-6}$) war es mir leider nicht möglich, die verdünntesten Lösungen in zufriedenstellender Weise zu untersuchen. Von ca. 0,1 normal ab scheint sich der K-Wert asymptotisch der Dissociations-Konstanten zu nähern. Für die beiden verdünntesten Lösungen sind die Werte wohl etwas zu hoch ausgefallen, weil hier der nicht kontrollierbare Einfluss des Wassers schon ziemlich ins Gewicht zu fallen scheint. Der wahre Wert der Konstante dürfte etwa bei $22 \cdot 10^{-6}$ liegen.

Ich habe in den vorliegenden Berechnungen das von Bredig angegebene μ_∞ benützt, um einen direkten Vergleich meiner Konstante mit der von diesem Autor gefundenen ($23 \cdot 10^{-6}$) zu ermöglichen. Nach neueren Untersuchungen wird der Wert des μ_∞ möglicherweise höher festzusetzen sein. Unter Benutzung der in „Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte" angegebenen Werte der Beweglichkeit des NH_4^+-Ions und des OH^--Ions für 18° berechnet sich bei 25° für μ_∞ des Ammoniaks der Wert 271. Bei Anwendung dieses Wertes würde sich, falls man den Beginn der Konstanz des K-Wertes bei 0,1 normal ansetzt, als Konstante $18{,}5 \cdot 10^{-6}$ ergeben, ein Wert, der mit dem von Davidson und Häntzsch[2]) berechneten übereinstimmt. Setzen wir den Beginn konstanter K-Werte bei 0,02 normal an, so ergäbe sich als Konstante $19{,}3 \cdot 10^{-6}$.

Chemisches Universitätslaboratorium zu Breslau, Abt. f. physik. Chemie, 17. März 1900.

(Eingegangen 18. März 1900.)

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99**, S. 177, 1856; E. Wiedemann, Wied. Ann. **20**, S. 537, 1883; R. Abegg, Ostw. Ztschr. **11**, S. 248 und 264, 1893.
2) Ber. D. Chem. Ges. **31**, S. 1633, 1898.

Zur Theorie des Auerlichtes.

Von W. Nernst und E. Bose.

Bringt man einen dicken Platindraht in die Flamme eines Bunsenbrenners, so wird er nur mässig glühend; ein dünnerer wird weissglühend und ein sehr feiner Platindraht kann sogar zum Schmelzen gebracht werden. Dass nicht etwa lediglich die Wärmeleitung die Temperatur herunterdrückt, geht daraus hervor, dass Platinspiralen, wobei die Wirkung jener natürlich sehr herabgesetzt werden muss, im wesentlichen dieselben Erscheinungen zeigen. Offenbar ist es lediglich die Ausstrahlung des erhitzten Körpers, die ihn daran hindert, die Temperatur der Flammengase anzunehmen; es wird dies um so vollständiger erreicht werden, je besser die Wärmezufuhr und je kleiner die Ausstrahlung ist.

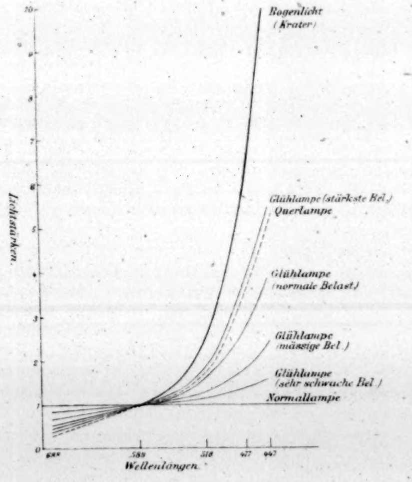
Wenn also eine Substanz in freier Flamme auf möglichst hohe Temperatur, etwa zum Zwecke der Lichterzeugung, gebracht werden soll, so muss 1) für eine sehr feine Verteilung gesorgt werden, damit die Flammengase ihre Wärme möglichst schnell der zu erhitzenden Substanz zuführen können und 2) die Wärmeausstrahlung verkleinert werden.

Über die zweite Bedingung können wir nur insofern verfügen, als man die Natur der Substanz darnach wählen kann; Kohlenstoffteilchen werden in noch so feiner Verteilung die Temperatur der Flammengase nur unvollkommen annehmen, da sie bekanntlich das normale Spektrum des schwarzen Körpers liefern und daher bei den in Betracht kommenden Temperaturen vorwiegend Wärme und relativ sehr wenig Licht emittieren. Gelingt es aber Substanzen ausfindig zu machen, die eine auswählende Emission in dem Sinne haben, dass sie wenig ultrarote Strahlen und im übrigen wenigstens annähernd das normale Spektrum liefern, so werden dieselben relativ vollkommen die hohe Temperatur der Flammengase annehmen und infolgedessen auch relativ viel Licht emittieren.

In der That zeigt schon die ausgesprochen rötliche Färbung der gewöhnlichen Kerzen-, Petroleum- oder Leuchtgasflammen, dass die darin glühenden Kohlenteilchen nicht entfernt

auf die sehr viel höhere Temperatur der Flamme gelangen. Auf der anderen Seite steht die Magnesiumflamme mit ihrer höchstwahrscheinlich niedrigeren Temperatur und dabei blendend weissen (bezw. schwach bläulichen) Färbung; die Vermutung liegt nahe, dass die Magnesiateilchen eine selektive Emission in dem oben bezeichneten Sinne besitzen.

Vor allem aber dürfte sich die günstige Wirkung des Auerlichtes so am einfachsten deuten lassen, wie der Eine von uns (D. R.-P. No. 104872) bereits vor mehreren Jahren andeutete; die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden zur näheren Prüfung dieser Anschauungen im Laufe des Wintersemesters 1898/99



ausgeführt. — Bemerkt sei noch, dass inzwischen Le Chatelier und Boudouard[1]) ähnliche Anschauungen geäussert und durch Versuche gestützt haben.

Zunächst wurde die Strahlung des Auerlichts mit derjenigen eines schwarzen Körpers verglichen; als letzteren wählten wir den Faden einer Glühlampe, dem man durch verschiedene Belastung sehr verschiedene Temperaturen erteilen kann. Die Resultate werden sehr übersichtlich, wenn man sich einer bereits von Frl. E. Köttgen[2]) benutzten Kurvendarstellung bedient. Als Abscissen werden die Wellenlängen, als Ordinaten die relativen Lichtstärken aufgetragen, wobei man für Natriumlicht alle Lichtstärken gleich eins setzt. Indem wir verschiedene stark belastete Glühlampen mit Hülfe des Hüfnerschen Spektrophotometers mit einer schwach belasteten und demgemäss während aller Messungen als konstant anzusehenden Glühlampe verglichen, deren Helligkeit im ganzen Spektralgebiet gleich eins gesetzt wurde, erhielten wir eine Kurvenschar, welche die Veränderung der Strahlung schwarzer Körper mit der Temperatur gut veranschaulicht. Um zu untersuchen, ob eine Lichtquelle normale oder selektive Emission besitzt, war dann nur die Prüfung der Frage erforderlich, ob die in entsprechender Weise aufgenommene Kurve dieser Lichtquelle sich in die obige Kurvenschar einreihte oder nicht.

1) Compt. rend. **126**, 1861 (1898).
2) Wied. Ann. **53**, 793 (1894).

Der Vergleich der Lichtemission wurde stets bei den Wellenlängen 688, 589, 518, 477, 447 ausgeführt; die mit dem hellsten Teil des Kraters einer Bogenlampe erhaltene Kurve schliesst sich, wie die Figur zeigt, sehr gut an diejenige an, die eine möglichst stark überanstrengte Glühlampe lieferte.

Die Untersuchung des Auerlichts zeigt nun, dass im gelben bis violetten Gebiete des Spektrums die Kurve sich vollkommen in die der Glühlampen einordnete; dass aber im ersten Teile insofern eine äusserst auffällige Abweichung vorhanden ist, als in Übereinstimmung mit älteren Untersuchungen und entsprechend dem deutlich grünlichen Farbenton des Auerlichts daselbst die Emission viel schwächer wird, als der normalen Strahlung entspricht (s. Figur). Man kann also wohl mit Sicherheit extrapolieren, dass auch im ultraroten Gebiete die Wärmestrahlung des Auerstrumpfes viel kleiner ist, als diejenige einer auf gleicher Temperatur befindlichen und sich normal verhaltenden Substanz sein würde; der Auerstrumpf genügt also den oben aufgestellten Forderungen.[1])

Da oft die Vermutung geäussert wurde, als ob die Flammengase einen specifischen Einfluss auf die Lichtemission des Auergewebes ausüben, haben wir schliesslich noch untersucht, ob zwischen der Heizung von dünnen aus seltenen Erden gefertigten Fäden durch Flammengase und durch den galvanischen Strom specifische Unterschiede bestehen; die elektrische Heizung solcher Fäden wurde in bekannter Weise dadurch ermöglicht, dass sie unter hinreichende Spannung gesetzt und dann stark angewärmt wurden. Sobald sie durch diese Vorwärmung schwach leitend geworden

1) In einer trefflichen Übersicht über Flammenbeleuchtung theilt Bunte (Ber. deutsch. chem. Ges. **31**, 7 (1898)) einige Versuche mit, wonach Magnesia und die seltenen Erden als schwarze Körper strahlen; dies trifft höchstwahrscheinlich für dicke Schichten dieser Substanzen zu, nicht aber für sehr dünne Fäden oder Blättchen, die Bunte nicht oder wenigstens nur auf einer dicken, gleich temperierter Unterlage von Magnesia untersucht hat.

sind, kann man sie durch einen Strom (am besten Wechselstrom) von regulierbarer Stärke im konstanten Glühen erhalten.

Selbstverständlich muss die Temperatur der Fäden beim Vergleich der Lichtemission bei Flammenheizung mit derjenigen bei elektrischer Heizung gleich sein; dies wurde in der Weise erzielt, dass die Heizung so reguliert wurde, bis der galvanische Widerstand gleich war. Da die Leitfähigkeit fester Elektrolyte sich sehr stark mit der Temperatur ändert, so hat man so ein sehr empfindliches Mass für die Temperatur der Fäden. Bei der Erhitzung durch die Flamme (schwaches Knallgasgebläse) konnte die Widerstandsbestimmung sehr einfach mit Messbrücke und Telephon erfolgen; bei der Erhitzung durch Wechselstrom wurde einfach anstatt des Induktoriums die Spule eines Wechselstromtransformators und anstatt der Messbrücke, die unter den hohen Spannungen gelitten hätte, zwei Glaskondensatoren in die entsprechenden Zweige der Brückenkombination eingeschaltet. Als Vergleichswiderstand diente in beiden Fällen ein elektrolytischer Widerstand von exakter Regulierbarkeit. Meistens wurden übrigens der Einfachheit willen auch bei der ersten Messung anstatt der Messbrücke die gleichen beiden Kondensatoren benutzt und auf das Minimum durch Verschieben einer Elektrode des elektrolytischen Widerstandes eingestellt.

Bei Anwendung dünner Fäden ergaben sich, wie z. B. untenfolgende Tabelle zeigt, nun in der That fast völlig identische Werte der relativen Lichtstärken; bei Benutzung dickerer Stäbchen traten hingegen Unterschiede auf, die jedoch sich sehr einfach dadurch erklären, dass die Heizung durch die Flamme von aussen erfolgt, während bei elektrischer Heizung die Stromlinien mehr im Innern verlaufen.

Wellenlänge	Flammenheizung	Elektrische Heizung	Verhältnis
688	0,770	0,790	1,03
589	1,000	0,987	0,99
518	1,38	1,37	0,99
477	2,39	2,34	0,98
447	4,21	4,09	0,97

Damit ist wohl gleichzeitig der sichere Beweis erbracht, dass wir es bei der Strahlung seltener Erden in der Bunsenflamme mit einer reinen Wärmestrahlung zu thun haben. — Die Einzelheiten der Messungen sollen an anderem Orte ausführlich mitgeteilt werden.

Die Annahme einer katalytischen Wirkung des Auerstrumpfes dürfte jedenfalls für die Erklärung seiner Wirkung nach obigem nicht erforderlich sein; sie ist nach den oben erwähnten Versuchen von Le Chatelier und Boudouard auch wenig wahrscheinlich. Es konstatierten diese Forscher nämlich, dass schon verbrannte glühende Gase denselben Effekt geben wie noch in der Verbrennung befindliche.

Aus der Gesamtheit der vorstehenden Betrachtungen und Beobachtungen ziehen wir den Schluss, dass die günstige Lichtwirkung des Auerstrumpfes folgendermassen zu erklären ist: Wegen seiner relativ geringen Wärmeemission vermag der Auerstrumpf die Temperatur der Flammengase weit vollkommener anzunehmen, als Kohleteilchen oder ähnliche „schwarze" Stoffe; lediglich die so erzielte starke Erhitzung befähigt ihn sodann zu seiner intensiven Emission im Gebiete der sichtbaren, besonders der gelben bis violetten Strahlen und bedingt die höhere Ökonomie des Auerbrenners.

(Eingegangen 20. März 1900.)

VORTRÄGE UND REDEN.

Die Anwendungen des elektrischen Stromes in der Chemie.

Von Max Bodenstein.

(Schluss.)

Als Elektrolyt benutzt man bei den Alkalimetallen — nur Natrium und Natriumlegierungen werden so dargestellt — Ätznatron, das schon bei etwa 300⁰ zwischen Eisen-Elektroden zersetzt werden kann. Magnesium lässt sich aus dem Chlorkalium-Chlormagnesium-Doppelsalz gewinnen, das bei etwa 700⁰ zwischen einer Kohle-Anode und dem als Kathode dienenden eisernen Tiegel sich leicht und mit guter Stromausbeute zerlegen lässt. Für Aluminium ist bekanntlich die elektrolytische die einzige technisch mögliche Darstellungsweise und ihre Ausgestaltung hat überhaupt erst eine grössere Produktion dieses Metalls ermöglicht.

Als Elektrolyt dient hier das Fluornatrium-Fluoraluminiumdoppelsalz, oder richtiger eine Lösung von Thonerde in dieser Verbindung. Die Schmelze befindet sich in einem kohlegefütterten eisernen Tiegel, der auch hier wieder als Kathode fungiert, während ein Kohlestab oder ein Bündel solcher den Strom zuführt. Das entstandene flüssige Aluminium wird von Zeit zu Zeit abgestochen und das verbrauchte Material durch Nachfüllen von Thonerde ersetzt,

so dass der Betrieb eines solchen Ofens, wie der eines Eisenhochofens kontinuierlich gestaltet werden kann.

Bei dieser Elektrolyse hat nun aber der Strom nicht nur eine chemische Arbeit zu leisten: er dient nicht nur zur Zerlegung der Thonerde in Metall und Sauerstoff, sondern ein grosser Teil, etwa $^1/_3$, werden zum Niederschmelzen der Beschickung verbraucht, die ihm einen grossen Widerstand darbietet. Daher braucht der Tiegel nicht von aussen geheizt zu werden, ein Umstand, der für die Verlängerung seiner Lebensdauer sehr vorteilhaft ist; es wird vielmehr die Hitze an der Stelle erzeugt, wo sie gebraucht wird: in der Schmelze selbst; und die Aluminium-Darstellung bietet daher gleichzeitig ein Beispiel der elektrothermischen Prozesse, der Vorgänge, bei welchen die Elektricität als Heizquelle fungiert und welche in der angewandten Elektrochemie seit nicht allzu langer Zeit ebenfalls eine äusserst wichtige Stelle einnehmen.

Man könnte im Zweifel sein, ob man berechtigt ist, diese Prozesse in eine Besprechung der elektrochemischen Vorgänge einzubeziehen; denn die Elektricität dient in ihnen doch nur als Mittel zum Zweck, als Heizquelle, und eine direkte Überführung derselben in chemische Energie findet nicht statt. Aber in der kurzen Zeit, seit der Einführung der elektrischen Heizverfahren, und nur auf Grund derselben hat sich ein völlig neuer Zweig der chemischen Wissenschaft und Industrie entwickelt, die Chemie der Carbide, so dass man wohl auch diese Verwendung des Stromes den chemischen zuzählen darf.

Die Öfen, welche durch den Strom geheizt werden, beruhen auf zweierlei Prinzipien: bei den einen wird ein fester, mässig guter Leiter benutzt, den der Strom durchfliesst und infolge des Widerstandes, den er findet, erhitzt. Als Leiter dient in diesem Falle meist ein Rohr von Kohle, im allgemeinen eingehüllt von schwer schmelzbaren Substanzen, wie Asbest oder Magnesia, welche die Wärmeausstrahlung beschränken, und häufig so eingerichtet, dass man die im Innern erhitzte Substanz von aussen beobachten kann.[1])

Diese Widerstandsöfen sind vorzüglich geeignet für Temperaturen, die man genau zu regulieren wünscht, was ja durch Änderung der Stromstärke sich leicht mit grosser Feinheit ausführen lässt. Kommt es aber darauf an, möglichst hohe Temperaturen zu erzeugen, so wählt man zur Erhitzung der Substanz den Lichtbogen, welcher zwischen zwei Kohlespitzen, oder noch häufiger von einer Kohlenspitze zur Substanz selbst übergeht. Der Ofen besteht in diesem Fall für die Benutzung im Laboratorium[1]) einfach aus zwei Blöcken von gebranntem Kalk, von welchen der eine als Deckel dient, während der andere eine Höhlung zur Aufnahme der Substanz besitzt, oberhalb deren der Lichtbogen zwischen zwei Kohlespitzen erzeugt wird. In der Technik bildet gewöhnlich die Beschickung des Ofens den einen Pol und ein Bündel von Kohlestäben den anderen; der Ofen selbst besteht dann aus einem Mauerwerk von möglichst feuerfesten Steinen, gelegentlich mit Vorrichtungen zum Ablassen erzeugter Schmelzen und zum Nachfüllen neuer Beschickung, die einen kontinuierlichen Betrieb ermöglichen. Auch hier kommt der Lebensdauer der Öfen — welche bei Berührung der Ofenwände mit der geschmolzenen Beschickung bei der ungeheuren Temperatur des Flammenbogens eine äusserst kurze sein würde — wieder der Umstand zu Gute, dass infolge der Anordnung die Erhitzung nicht an den Ofenwänden, sondern in der Mitte der Substanz stattfindet, dass also die Wände längst nicht auf die eigentliche Reaktionstemperatur erwärmt werden.

Was nun die Verwendung der elektrischen Öfen für chemische Zwecke anlangt, so sind zunächst an wissenschaftlichen Untersuchungen ausser einigen kurzen Mitteilungen von Borchers[2]) die glänzenden Arbeiten von Moissan[3]) zu nennen, der einmal in ihnen durch Reduktion der Oxyde mit Kohle eine Fülle von Metallen in erheblichen Mengen dargestellt, oder früher nur in pulveriger Form bekannte zu kompakten Massen zusammengeschmolzen hat — die Erdalkalimetalle auf der einen, Chrom, Mangan, Wolfram und so weiter auf der anderen Seite — und der weiterhin die Chemie mit einer kaum erschöpflichen Reihe von Verbindungen der Metalle mit Kohlenstoff, Stickstoff, Bor und Phosphor beschenkt hat, von denen freilich manche schon früher bekannt, aber doch nur schwer erhältlich und wenig untersucht waren, so dass erst von Moissans Anwendungen des elektrischen Ofens eine Chemie der Carbide, Boride und so weiter datiert werden kann.

Diese Untersuchungen wurden aber bald in die Technik übersetzt, und hier sind vor allem zwei Carbide wichtig geworden, das Siliciumcarbid und das Calciumcarbid, zugleich zwei Vertreter der beiden höchst verschiedenen Klassen von Carbiden; das Siliciumcarbid SiC, das man Karborundum getauft hat, wenig reaktionsfähig und von einer an Diamant erinnernden Härte, die es als Schleifmittel erheblich über den Schmirgel stellt, und das Calciumcarbid CaC_2 schon durch Wasser im

1) Siehe z. B. Bunte, Ber. d. D. chem. Ges. **31**, S. 5.

1) Z. B. Küster und Dolezalek, Zeitschr. f. Elektrochemie **3**. 329.

2) Borchers, Elektrometallurgie, 2. Auflage, Seite 84.

3) Zusammengefasst in Moissan, Der Elektrische Ofen. Deutsch von Zettel.

höchsten Grade zersetzlich unter Bildung von Acetylen,

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2,$$

das als Beleuchtungsmittel freilich längst nicht die sanguinischen Hoffnungen erfüllt hat, mit welchen es bei seinem Erscheinen auf dem Markte begrüsst wurde, das aber doch schon eine recht erhebliche Rolle in der Beleuchtungstechnik spielt und dieselbe sicherlich noch merklich zu erweitern berufen ist.

Ich muss es mir versagen, auf diese interessanten Produkte näher einzugehen — auch auf die übrigen Carbide, welche zum Teil in der Metallurgie, besonders in der des Eisens, mancherlei Anwendung finden werden, kann ich nur hinweisen. Ich muss überhaupt nun die heissen Gebiete der elektrothermischen Prozesse verlassen und wieder zu den kühleren der wässerigen Elektrolyse zurückkehren, um die freilich zur Zeit in Wissenschaft und Technik kaum minder heiss gestritten wird wie um jene.

Wir hatten bisher von den Carbiden abgesehen, nur die Elektrochemie der Metalle betrachtet. Allein auch für eine ganze Reihe anderer wichtiger chemischer Präparate beginnt man sich mehr und mehr der elektrochemischen Darstellung zuzuwenden, ja manche verdanken der Elektrochemie überhaupt erst ihre Entstehung. Die technisch wichtigsten sind diejenigen, welche bei der Elektrolyse der Chloralkalien auftreten. Hier entstehen an der Anode je nach den Versuchsbedingungen freies Chlor, unterchlorige Säure $HClO$, Chlorsäure $HClO_3$, und in beschränkten Mengen Perchlorsäure $HClO_4$, während das an der Kathode sich abscheidende Natrium Ätznatron liefert. ($Na + H_2O = NaOH + H$.) Welches von den 4 erstgenannten Produkten hauptsächlich an der Anode auftritt, das hängt von den jeweiligen Versuchsbedingungen ab, von Stromdichte, Temperatur, Konzentration des Elektrolyten u. s. w., von Verhältnissen die durch praktische, wie theoretische Untersuchung von Öttel,[1]) Haber[2]) u. a. im wesentlichen als geklärt betrachtet werden können. In der Technik wird durch dieses Verfahren entweder in einem durch keine Scheidewand getrennten Bade unterchlorigsaures Natron in Gestalt einer nur mässig konzentrierten Bleichlauge oder chlorsaures Kali in fester Form erzeugt, oder aber in Bädern, in welchen die Anoden- und Kathodenräume durch Diaphragmen getrennt sind, auf der einen Seite Chlor, welches zur Chlorkalkdarstellung verwandt wird, und auf der anderen Seite Ätznatron. Die erstgenannten Produkte sind technisch von mässiger Wichtigkeit: chlorsaures Kali wird nur in beschränkten Mengen verwendet und die schwachen elektrolytisch herstellbaren Bleichlaugen lassen sich nicht ohne übermässige Unkosten versenden und können daher nur am Verbrauchsorte — etwa in Zusammenhang mit Holzstoff- und Papierfabriken — mit Vorteil erzeugt werden. Dagegen ist die Elektrolyse mit Diaphragmen ein sehr verbreiteter Prozess, der jetzt nachdem es gelungen ist, die heikle Frage technisch haltbarer Diaphragmen, vor allem durch Einführung einer Quecksilberschicht als Mittelleiter,[1]) in befriedigender Weise zu lösen, schon einen sehr grossen Teil des technischen Ätznatrons liefert.

Diese Vorgänge sind unzweifelhaft die praktisch wichtigsten zur Darstellung anorganischer Präparate verwendeten elektrochemischen Prozesse; aber es giebt doch noch eine ganze Reihe anderer, welche teils vorgeschlagen, teils auch im Betriebe angewandt sind. Hier wären zunächst die entsprechenden Elektrolysen der Bromide und Jodide der Alkalien zu nennen, ferner die von Fluorwasserstoff-Fluorkalium, durch welche Moissan[2]) zur Darstellung des freien Fluors gelangte. Weiter die Überführung von Chromaten in Bichromate,[3]) sowie die ganz neuerdings eingeführte Regeneration von reduzierter Chromsäurelösung auf elektrischem Wege;[4]) dann die Umwandlung von Manganaten in Permanganate[5]), die Erzeugung von Bleiweiss[6]) und Eisenfarben[7]) durch anodische Oxydation der betreffenden Metalle, und endlich die durch Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Carbonaten und Sulfaten bewirkte Darstellung von Überkohlensäure[8]) und Überschwefelsäure,[9])

1) Öttel, Zeitschr. f. Elektrochem. **1**. 356, 474; **2**. 57.

2) Haber und Grinberg, Zeitschr. anorg. Chem. **16**. 210.

1) Die Quecksilberschicht — die in der Praxis auf dem schwach geneigten Boden einer durch eine nicht leitende Wand fast vollständig in zwei Räume geteilten Zelle strömend angeordnet wird — fungiert dem Anodenraum gegenüber als Kathode und nimmt Natrium auf, welches sie dem Kathodenraum als Ion wieder abgiebt. Sie verbraucht daher keine Stromarbeit und gestattet trotzdem die Verwendung völlig getrennter Anoden- und Kathodenräume. Verfahren von Kellner.

2) Compt. Rend. **104**. 1543; **105**. 202, 256; **109**. 861; **110**. 276, 951.

3) Häussermann, Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, Seite 363. Es handelt sich hier nur um einen Überführungsvorgang $2Na_2CrO_4 + H_2O = Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH$.

4) D. R. Patent No. 103860 von den Farbwerken vorm. Meister Lucius und Brüning: Die zu Oxydationszwecken verwendet gewesene schwefelsaure Lösung, die Chromoxyd und überschüssige Schwefelsäure enthält, wird zwischen Bleiplatten in einer durch Diaphragma geteilten Zelle elektrolysiert; es findet an der Anode Oxydation und gleichzeitige Anreicherung der Schwefelsäure statt, so dass die Anodenflüssigkeit direkt wieder als Oxydationsmittel gebraucht werden kann.

5) D. R. Patent No. 28782 der chemischen Fabrik vormals Schering: ein dem vorigen ganz ähnlicher Prozess, bei welchem an der Anode das zweiwertige MnO_4 Ion der Manganate in das einwertige MnO_4 Ion der Permanganate übergeht.

6) z. B. Borchers, Zeitschr. f. Elektrochemie **3**. 482.

7) Haber und Reininger, siehe Haber, Elektrochemie, S. 492.

8) Constam und v. Hansen, Zeitschr. f. Elektrochemie **3**. 137.

9) Elbs, Journal f. prakt. Chemie **48**. 185. Zeitschr. f. Elektrochemie **2**. 162; auch **1**. 417, **2**. 245.

Bei der Bildung der Überkohlensäure sowohl wie der

zwei Präparaten, die erst auf diesem Wege aufgefunden wurden, und von denen sich das letztgenannte, die Überschwefelsäure, bereits einer recht ausgedehnten Anwendung als Oxydationsmittel erfreut.

Aber die Elektrochemie ist nicht auf die anorganischen Körper beschränkt, wenn auch freilich ihre Erfolge auf organischem Gebiete den bisher aufgezählten kaum an die Seite gestellt werden können. Die organischen Körper sind eben im allgemeinen Nichtleiter, ein Umstand, der ihre elektrochemische Behandlung naturgemäss sehr einschränkt.

Doch giebt es auch eine grosse Klasse organischer Elektrolyte in den Salzen der organischen Säuren, und hier finden wir auch eine Reihe wichtiger elektrochemischer Reaktionen, freilich wichtiger für die Wissenschaft wie für die Technik. Die schon von Kolbe und Frankland entdeckte Elektrolyse der Fettsäuren[1]) führt bekanntlich zur Entstehung von Kohlenwasserstoffen: so liefert essigsaures Kali Äthan,[2]) propionsaures Butan[3]) u. s. w., unter Abspaltung von Kohlensäure aus den Anionen und Zusammentritt der entstehenden Reste. Andere analoge Vorgänge sind in grosser Zahl bekannt, und auch hier und da mit guter Ausbeute synthetisch verwendet worden, allerdings ohne dass sie eine erhebliche Bedeutung erlangt hätten.

Neben diesen primären elektrochemischen Vorgängen, bei denen die reagierenden Körper selbst den Strom leiten, giebt es nun aber noch eine grössere Zahl sekundärer Reaktionen, bei welchen die Produkte der Elektrolyse anorganischer Salze oder Säuren ihrerseits im Entstehungsmomente auf gleichzeitig vorhandene organische Körper einwirken. So erzeugt der Strom aus einem Gemisch von Alkohol und wässriger alkalischer Jodkaliumlösung Jodoform,[4]) aus Chlorkaliumlösung und Alkohol Chloral[5]) — beides technisch verwendbare Umsetzungen. Ausserordentlich häufig sind Oxydations- und Reduktionsvorgänge, bei denen die Produkte der Wasserelektrolyse, Sauerstoff und Wasserstoff, verwendet werden. Von Wichtigkeit sind sie indes selten geworden und nur ein Vorgang ist hier hervorzuheben, der von zahlreichen Forschern in der gründlichsten Weise untersucht worden ist, von Häussermann, Elbs Gattermann, Haber u. a.,[1]) die Reduktion des Nitrobenzols. Bei dieser Reaktion zeigt sich die ungeheure Modulationsfähigkeit der elektrochemischen Methoden in glänzendem Lichte: Durch wenig veränderte Versuchsbedingungen gelingt es, das Nitrobenzol in Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol, Anilin, Amidophenol und Amidophenolsulfosäure überzuführen[2]) und zwar unter so scharfer Trennung der einzelnen Produkte, wie man sie auf rein chemischem Wege selten erzielen kann. —

Bei allen bisher besprochenen elektrochemischen Vorgängen, anorganischen wie organischen, hatten wir mit Reaktionen zu thun, welche durchgehends praktisch und theoretisch ziemlich klargestellt waren. Freilich sind in manchen Einzelfällen einige Erscheinungen noch keiner sicheren theoretischen Deutung fähig, und manche Prozesse werden bei weiterer Ausarbeitung ihrer praktischen Arbeitsbedingungen noch erhebliche Fortschritte zu verzeichnen haben; aber das sind Einzelheiten, und im ganzen sind alle bisher behandelten Anwendungen des Stromes an der Hand der Grundgesetze der Elektricität, vor allem des Faradayschen Gesetzes, vollkommen verständlich.

Das ist nun nicht mehr der Fall bei einer ebenfalls recht grossen Gruppe elektrochemischer Reaktionen, auf die ich noch mit einigen Worten eingehen möchte, bei den Erscheinungen, welche beim Durchgang der Elektricität durch Gase beobachtet werden. Allerdings giebt es auch hier eine Reihe vollkommen durchsichtiger Phänomene: der Funke, der im Eudiometer das Knallgasgemisch zur Explosion bringt, der die Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff zu Salpetersäure hervorruft, oder der das Spektrum schwer flüchtiger Substanzen erscheinen lässt, er ist in seiner Wirkung im ganzen leicht verständlich. Aber zwischen zwei Leitern, welche durch

---

Überschwefelsäure vereinigen sich je zwei der durch stufenweise Dissociation der normalen Salze gebildeten einwertigen Ionen $M\overline{CO_3}$, bezw. $M\overline{SO_4}$ zu einem Molekül der übersauren Salze, z. B.:

$$K\overline{CO_3} + K\overline{CO_3} = KCO_3 - CO_3K = K_2C_2O_6$$

$$K\overline{SO_4} + K\overline{SO_4} = KSO_4 - SO_4K = K_2S_2O_8$$

oder natürlich auch für letzteren Vorgang:

$$H\overline{SO_4} + H\overline{SO_4} = HSO_4 - SO_4H = H_2S_2O_8.$$

1) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 69. 261.

2) $2\,CH_3\overline{CO\,O} = CH_3 - CH_3 + 2\,CO_2.$

3) $2\,CH_3\,CH_2\,\overline{CO\,O} = CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + 2\,CO_2.$

4) Elbs und Herz, Zeitschr. f. Elektrochemie **4.** 113.

$$CH_3.CH_2OH + 10\,J + H_2O = CHJ_3 + CO_2 + 7\,HJ.$$

5) Ahrens, Handbuch der Elektrochemie, 480.

$$CH_3CH_2OH + 8\,Cl = CCl_3CHO + 5\,HCl.$$

1) Häussermann, Chemikerzeitung 1893, 129 und 209. Gattermann, Berichte d. D. chem. Ges. **26.** 1844; **27.** 1927, **29.** 3034, 3037, 3040; **26.** 2810. Elbs, Chemikerzeitung 1893, 209; Zeitschr. f. Elektrochemie **2.** 472.

2) $C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5N\overset{O}{\frown}N - C_6H_5 \rightarrow C_6H_5N{=}NC_6H_5$
Nitrobenzol — Azoxybenzol — Azobenzol

$\rightarrow C_6H_5NH - NHC_8H_5 \rightarrow C_6H_5NH_2;$
Hydrazobenzol — Anilin

$C_6H_5NH - NHC_6H_5 \rightarrow NH_2C_6H_4 - C_6H_4NH_2;$
Hydrazobenzol, Umlagerung — Benzidin

$C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_4\langle^{NH_2}_{OH}$
Nitrobenzol — Phenylhydroxylamin — momentan umgelagert zu Amidophenol.

einen Gasraum getrennt und auf eine geeignete Potentialdifferenz geladen sind, findet bekanntlich auch unter Umständen ein völlig ruhiger, meist kaum sichtbarer Übergang von Elektricität statt, und diese sogenannte „stille elektrische Entladung" ist es, die in ihrer chemischen Wirksamkeit noch recht wenig aufgeklärt ist.

Die Apparate, in welchen man derartige Reaktionen sich abspielen lässt, bestehen im allgemeinen aus zwei konzentrisch angeordneten Glasröhren, in deren engem Mantelraum die umzusetzenden Gase sich befinden; die äussere Glasröhre ist aussen, die innere innen mit Metall oder einem anderen Leiter belegt und bei passender Wahl der Spannung geht zwischen diesen Leitern durch die Glaswände und die Gasschicht eine ruhige elektrische Entladung vor sich, ohne dass eine Funkenbildung Glas und Gas durchschlüge. Diese Entladung ruft nun eine ganze Reihe überraschender Reaktionen hervor: sie polymerisiert Kohlenwasserstoffe, vereinigt Kohlenoxyd und Wasserstoff anscheinend zu Formaldehyd,[1]) Kohlenoxyd und Wasserdampf zu Ameisensäure,[2]) ebenso Kohlensäure und Wasserdampf zu dem gleichen Produkte,[3]) kurz, sie bewirkt eine Anzahl höchst eigenartiger Umsetzungen, die allem Anscheine nach mit den unter dem Einfluss des Lichtes vor sich gehenden pflanzenphysiologischen Prozessen in nahem Zusammenhange stehen, und daher von hohem Interesse sind.

Allein alle diese Vorgänge verlaufen nur in beschränktem Umfange; die entstehenden Produkte zersetzen sich wieder oder setzen sich untereinander um, sodass das Studium dieser Erscheinungen ein äusserst schwieriges ist, und bisher wenig abgeschlossene Resultate geliefert hat. Nur bei einer Reaktion ist man wenigstens praktisch über den Verlauf des Vorganges einigermassen orientiert: bei der Darstellung von Ozon aus Sauerstoff,[4]) die in den beschriebenen oder ganz ähnlichen Apparaten in fabrikmässigem Betriebe ausgeführt wird, da das Ozon mehr und mehr als Bleichmittel wie als Desinfiziens und zu therapeutischen Zwecken sich einführt.

Freilich was die theoretische Deutung der Ozonbildung anlangt, so ist man auch hier noch ziemlich im Dunkeln. Elektrolytische Erscheinungen kommen jedenfalls bei diesen Vorgängen nicht in Betracht. Die erzeugten Quantitäten Ozon stehen zu dem Faradayschen Gesetz in keiner Beziehung. Vielleicht beruht die Wirkung der stillen Entladung auf einer völlig lokalen adiabatischen Erhitzung der reagierenden Gase, welche sich in den so erzielten Wärmegraden und unter den durch sie hervorgerufenen hohen Drucken umsetzen und vor rückwärtigem Zerfall oder weiterer Veränderung durch die unmittelbar folgende Abkühlung bewahrt werden, eine Deutung, die recht plausibel erscheint, wenn sie auch freilich nicht die einzig mögliche ist, und sich Beweise aus dem zur Zeit noch recht beschränkten und höchst widerspruchsvollen Material der Versuche von Berthelot,[1]) Losanitsch und Jowitschitsch,[2]) und von de Hemptinne[3]) für sie nicht erbringen lassen.

In diesen Gasumsetzungen liegt also noch ein weites Feld für die künftige Forschung vor. Ob es Früchte tragen wird, ist heute nicht wohl zu entscheiden. Doch wird man es kaum bezweifeln, wenn man die ungeheuren Fortschritte der Elektrochemie betrachtet, welche sie auf anderen Gebieten in verhältnismässig kurzer Zeit errungen hat.

Von diesen habe ich versucht, im vorstehenden einen Überblick zu bieten: vollständig ist er keineswegs, schon die Aufzählung der hauptsächlichsten elektrochemischen Prozesse würde den Rahmen eines Vortrages überschreiten, und vieles musste ich daher übergehen. Aber ich hoffe, ein Bild von der Anwendung der Elektricität in unserer chemischen Wissenschaft und Technik gegeben zu haben, ein Bild von der Fülle der Erfolge, welche die Elektrochemie trotz ihrer Jugend im Laboratorium wie in der Fabrik erreicht hat. Freilich stehen den Erfolgen ebenso viele Probleme gegenüber, die noch der Lösung harren; aber das ist ja gerade der grosse Reiz naturwissenschaftlicher Forschung: jede vollendete Untersuchung giebt die Anregung zu einer neuen, nirgends findet sich ein Stillstand und so sollen auch die Erfolge der Elektrochemie nur einladen zu neuer Arbeit, zu neuem Fortschritt.

1) $CO + H_2 = HCHO$.
2) $CO + H_2O = HCOOH$.
3) $CO_2 + H_2O = HCO\text{-}OH + O$.
4) $O_2 + O = O_3$.

1) Berthelot, Compt. rend. **83**. 677; **85**. 173; **87**. 92 u. s. w.
2) Losanitsch und Jowitschitsch, Berichte d. D. chem. Ges. 1897, 135.
3) De Hemptinne, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**. 358.

(Eingegangen 29. Novbr. 1899.)

Tagesereignisse.

Eine Ausstellung für wissenschaftliche Photographie, welche einen Überblick über die wichtigsten Anwendungen der Photographie gewähren soll, wird die Gesellschaft zur Förderung der Amateurphotographie im Mai dieses Jahres in Dresden veranstalten. Zur Beschickung der Ausstellung werden auch Nichtmitglieder des genannten Vereins zugelassen.

Die Jubelfeier der Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Die Akademie der Wissenschaften in Berlin feierte am 18. bis 20. März den 200sten Jahrestag ihrer Stiftung.

Die Jubelfeier begann am Abend des 18. mit einer zwanglosen Begrüssung der Teilnehmer im Hôtel de Rome. Am 19., 12 Uhr fand der Festakt im Weissen Saale des Königlichen Schlosses statt. Der z. Z. vorsitzende Sekretär der Akademie Prof. Dr. Auwers hielt die Eröffnungsansprache, danach ergriff der Kultusminister Dr. v. Studt das Wort zu einer längeren Rede, um einen Rückblick darauf zu geben, „was die nun verflossenen 200 Jahre im Leben der Akademie bedeuten". Er verlas dann einen königlichen Erlass, durch den die Zahl der Stellen für ordentliche Mitglieder in jeder Klasse der Akademie von 27 auf 30 erhöht wird. Die neugeschaffenen Stellen sind in der philosophisch-historischen Klasse vorzugsweise für deutsche Sprachforschung, in der physikalisch-mathematischen Klasse vorzugsweise für technische Wissenschaften zu verwenden. — Schliesslich werden eine Reihe von Ordensauszeichnungen bekannt gegeben.

Prof. Auwers verkündete dann die von der Akademie vollzogenen Ehrenwahlen. Hierauf ergriff der Kaiser das Wort:

„Indem ich Sie an Ihrem Jubeltage in diesem durch grosse Erinnerungen geweihten Saale meines Schlosses willkommen heisse, erinnere ich mich gern der Beziehungen, welche Ihre Körperschaft mit meinem Königlichen Hause verknüpfen. Das verständnisvolle Interesse, das Kurfürst Friedrich III. Leibniz's weitausschauenden Plänen entgegenbrachte, hat sie ins Leben gerufen. Der grosse Friedrich hat ihr den Stempel seines Geistes aufgedrückt. Alle Könige Preussens haben als unmittelbare Protektoren teilnehmend, leitend, fördernd über dieser Schöpfung gewaltet, also dass das Wort Kaiser Wilhelms des Grossen „Das in jedem preussischen Könige einwohnende Gefühl für Wissenschaft ist auch in mir lebendig" im Verhältnisse zu ihr in besonderer Weise seinen Ausdruck gefunden hat.

Ich freue mich, heute anerkennen zu dürfen, dass die Akademie der Wissenschaften nun schon durch zwei Jahrhunderte ihre unversiegte Lebenskraft bewährt und dass sie den Erwartungen, die meine Vorfahren in sie gesetzt haben, voll entsprochen hat. Es hat gewiss guten Grund, wenn sich die deutsche Wissenschaft im engen Anschluss an die Universitäten entwickelt hat, und ich zweifle nicht, dass der Forschung, wie es auch unser unvergesslicher Helmholtz bezeugte, aus dem akademischen Unterricht und dem Verkehr mit der studierenden Jugend reiche Lebensströme zufliessen. Aber nicht minder hat sich die Organisation und Leitung wissenschaftlicher Arbeit durch die Akademien als ein wesentliches und zur Erreichung grosser Ziele unentbehrliches Element wissenschaftlichen Fortschritts erwiesen.

Mehr als ein Jahrhundert vor der Berliner Universität ins Leben getreten, hat die Berliner Akademie auch früher die Aufgabe verfolgt, allen Zweigen der Wissenschaft gleichzeitig zu dienen. Wenn ich in weiterem Ausbau dessen heute die Zahl der ordentlichen Mitglieder in der philosophisch-historischen Klasse durch Hinzufügung einiger vorzugsweise für deutsche Sprachforschung bestimmter Stellen vermehrt habe, so leitet mich hierbei der Gedanke, dass die deutsche Sprachforschung, auf die schon der Stiftungsbrief von 1700 hinweist, in der Hauptstadt des jetzt geeinten Deutschen Reiches besonderer Pflege bedarf. Zugleich erschien es mir unerlässlich, auch die Zahl der Stellen in der physikalisch-mathematischen Klasse mit Rücksicht auf die heutige Bedeutung der Technik in derselben Weise zu verstärken.

Und wie die Akademie die Wissenschaft von vornherein in ihrer vollen Universalität erfasst hat, so kann man es ihr andererseits nachrühmen, dass sie sich der Verfolgung aller ausserhalb der Wissenschaft liegenden Interessen gänzlich ferngehalten hat. Wohl haben sich die grossen Erlebnisse der Nation auch in ihrem Wirken gespiegelt und in den Worten ihrer Festredner nicht selten begeisterten Ausdruck gefunden. Aber sie hat es stets verschmäht, in das Gewühl der politischen Leidenschaften hinabzusteigen, und ihre oberste Pflicht vielmehr allezeit in der reinen und interesselosen Pflege der Wissenschaft erblickt.

In dieser selbstlosen Hingabe, der sie Grosses zu danken hat und die ihr weiterhin den Erfolg ihres Schaffens verbürgt, dient sie zugleich dem gottgewollten Ziele alles Wissens, die Menschheit tiefer in die Erkenntnis der göttlichen Wahrheit einzuführen. Wie die Naturwissenschaften im letzten Ziele den Urgrund alles Seins und Werdens zu erforschen trachten, so bleibt, wie es Goethe — selbst ein auswärtiges Mitglied dieser Körperschaft — ausgesprochen hat, „das eigentliche, einzige und tiefste Thema der Welt- und Menschengeschichte, dem alle übrigen untergeordnet sind, der Konflikt des Unglaubens und Glaubens" und, wie in seinem Sinne hinzuzufügen ist, die Bethätigung Gottes am Menschengeschlecht. So bewährt sich auch an Ihrem Arbeiten, wie es Leibniz wollte, dass durch die Wissenschaften „die Ehre Gottes und das Beste des ganzen menschlichen Geschlechts beständig gefördert wird."

Am 20. fand die öffentliche Festsitzung im Saale des Abgeordnetenhauses statt. Prof. Vahlen begrüsste die Versammlung, worauf der Geschichtsschreiber der Akademie, Prof. D. Dr. Adolf Harnack in der Festrede den Werdegang der Akademie, nach vier Entwickelungsepochen gesondert, schilderte.

Es folgte der Empfang der zahlreichen Abordnungen auswärtiger Akademien und gelehrter Körperschaften. Am Abend schloss die Feier mit der Festvorstellung des „Fliegenden Holländers" im Kgl. Opernhause.

Personalien.

In Freiburg i. B. habilitierte sich Dr. Königsberger für Physik.

Die Akademie der Wissenschaften in Paris wählte den Professor der Chemie Dr. Fischer in Berlin zum korrespondierenden Mitglied.

In Kiel ist der Professor der Physik, Geheimer Regierungsrath Dr. Karsten, früherer Reichstags- und Landtagsabgeordneter, gestorben.

In Göttingen hat sich Dr. Abraham für theoretische Physik habilitiert.

Zum ausserordentlichen Professor für Mineralogie und Geologie an der Universität Greifswald ist der bisherige Privatdozent an der Technischen Hochschule in Dresden Dr. Bergt ernannt worden.

Die von dem nach Giessen berufenen Prof. Dr. Drude in Leipzig für kommendes Sommersemester angekündigten Vorlesungen werden mit Genehmigung des sächsischen Ministeriums von Professor Dr. Wiedeburg gehalten.

Die Berliner Akademie hat an ihrem 200jährigen Stiftungstage zu auswärtigen Mitgliedern in der mathematisch-physikalischen Klasse ernannt: Die bisherigen korrespondierenden Mitglieder ihrer physikalisch-mathematischen Klasse Wilhelm Hittorf in Münster, Lord Kelvin in Glasgow, Karl Gegenbaur in Heidelberg, Eduard Pflueger in Bonn; ferner: den ständigen Sekretär der Académie des Sciences in Paris, Marcellin Berthelot; den Präsidenten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, Eduard Suess; den Professor an der Universität Halle, Rudolf Haym; den Professor am R. Istituto di studi superiori in Florenz, Pasquale Villari.

Zu korrespondierenden Mitgliedern in der physikalisch-mathematischen Klasse: Die Physiker Josiah Willard Gibbs in Newhaven, Gabriel Lippmann in Paris, Henry Augustus Rowland in Baltimore, Johannes Diderik van der Waals in Amsterdam, Woldemar Voigt in Göttingen; die Chemiker Dimitrij Mendelejew in St. Petersburg, Julius Thomsen in Kopenhagen, Clemens Winkler in Freiburg; die Mineralogen und Geologen Ernst Wilhelm Benecke in Strassburg, Albert Gaudry in Paris, Friedrich Schmidt in St. Petersburg, Johannes Struever in Rom; die Botaniker Alfred Gabriel Nathorst in Stockholm, Ludwig Radlkofer in München, Melchior Treub in Buitenzorg; die Zoologen Karl Chun in Leipzig, Johann Wilhelm Spengel in Giessen, Ludwig von Graff in Graz; die Anatomen und Physiologen Max Fürbringer in Jena, John Burdon-Sanderson in Oxford; den Astronomen Nils Duner in Upsala; die Mathematiker Paul Gordan in Erlangen, Franz Mertens in Wien, Friedrich Schottky in Marburg; den Meteorologen Henrik Mohn in Christiania.

Für die Redaktion verantwortlich Dr. H. Th. Simon in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.